

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 12 DEC 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 50 808.9

Anmeldetag: 31. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH,
Seelze/DE

Bezeichnung: Direktverfahren zur Herstellung Tetraalkylammo-
niumtetrafluorborathaltiger Elektrolytzusammen-
setzungen

IPC: C 07 F 5/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

31. Oktober 2002
H38346 RI/Ben/wis

5

10

15

25

Diese Patentschrift offenbart zwei Herstellverfahren für Tetraalkylammoniumtetrafluoroborate. Das eine Verfahren sieht die Umsetzung von Tetraalkylammoniumhalogeniden mit Metalltetrafluoroboraten in wässrigem Medium vor, wobei in

einem zweiten Reaktionsschritt das als Nebenprodukt gebildete Metallhalogenid durch Membrandialyse abgetrennt wird. Gegebenenfalls muss dieser Reaktionsschritt zur Erzielung der erforderlichen Reinheit mehrfach wiederholt werden. Aus der wässrigen Lösung wird dann das Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat
5 durch Trocknung, wie zum Beispiel Gefriertrocknung, isoliert. Das Wasser kann auch durch Azeotropdestillation mit einem organischen Lösungsmittel entfernt werden, wobei schließlich als Rückstand das Produkt erhalten wird.

Das zweite Verfahren sieht vor, das in wässrigem Medium aus Tetraalkylammoniumhalogenid und Alkalitetrafluoroborat gebildete Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat mit einem organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser nicht mischbar ist, zu extrahieren. Das als Nebenprodukt gebildete Alkalihalogenid bleibt gelöst in der wässrigen Phase. Durch Abdampfen der organischen Phase kann dann das quartäre Ammoniumtetrafluoroborat in reiner Form erhalten werden.
15 Vorzugsweise werden zum Extrahieren chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, eingesetzt.

Für technische Verfahren sind diese zweistufigen Vorgehensweisen zur Herstellung der Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltigen Elektrolytzusammensetzungen jedoch aufwendig und daher unwirtschaftlich, da in einer ersten Stufe ausgehend von Tetraalkylammoniumhalogenid zunächst das Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat in reiner Form hergestellt und isoliert und dann in einer zweiten Stufe durch Auflösen in einem Lösungsmittel zur Elektrolytzusammensetzung verarbeitet wird. Bekanntlich ist auch die Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel aus toxikologischen Gründen nicht unbedenklich.
25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltiger Elektrolytzusammensetzungen bereitzustellen, das einfacher und daher wirtschaftlicher durchzuführen ist als die
30 beim Stand der Technik beschriebenen Verfahren.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man Tetraalkylammoniumhalogenide in organischen Lösungsmitteln, welche mit Wasser mischbar sind, mit Metalltetrafluoroboraten umsetzt, wobei die Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltigen Elektrolytzusammensetzungen erhalten werden.

5

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltiger Elektrolytzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufe (i) umfasst:

10

- (i) Vermischen wenigstens eines Tetraalkylammoniumhalogenids mit wenigstens einem Metalltetrafluoroborat in wenigstens einem organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar ist.

15

Im Gegensatz zu den zweistufigen Verfahren des Standes der Technik wird beim neuen Verfahren ausgehend von Tetraalkylammoniumhalogenid die Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzung in einer Stufe gebildet, so dass das Verfahren auch als Direktverfahren bezeichnet werden kann. Es ist einfach durchführbar, was für die technische Anwendung außerordentlich vorteilhaft ist.

20

Die für das neue Verfahren als Edukte verwendeten quartären Ammoniumhalogenide sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise können sie durch Umsetzung von Trialkylaminen mit Alkylhalogeniden hergestellt werden. Es können sowohl Fluoride, Chloride, Bromide wie auch Jodide verwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch die Chloride oder Bromide eingesetzt.

25

Weiterhin ist bevorzugt, dass im Tetraalkylammoniumhalogenid die Alkylreste unabhängig voneinander 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten.

30

Beispiele für bevorzugte Tetraalkylammoniumhalogenide sind Tetraethylammoniumchlorid oder -bromid, Methyltriethylammoniumchlorid oder -bromid, Methyltrioctylammoniumchlorid- oder bromid.

- 5 Als Lösungsmittel, die mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar sind, werden vorzugsweise solche verstanden, die mindestens 5 Gew.-% Wasser aufnehmen können, ohne dass es zur Phasentrennung kommt, wobei die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel und Wasser 100 Gew.-% beträgt. Weiterhin sollen die Lösungsmittel für das erfindungsgemäß gebildete Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat eine hohe Lösekraft sowie eine hohe chemische und thermische
- 10 Stabilität besitzen.

- Geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Nitrile, wie Acetonitril, Dinitrile, wie Malonsäuredinitril, Alkylcarbonate,
- 15 wie Diethylcarbonat, Alkylencarbonate, wie Ethylencarbonat oder 1,2-Propylencarbonat, sowie Lactone, wie γ -Butyrolacton.

- Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Acetonitril, 1,2-Propylencarbonat sowie γ -Butyrolacton.

- 20 Ferner sind geeignet Derivate von Alkylenglykolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, Sulfoxide, substituierten Amide, substituierten Amine, cyclischen Ether, Lactame, Anhydride, Ester, Urethane, Harnstoffe, Lactat-Ester, Ester, die in der Alkoholkomponente eine oder mehrere Nitrilgruppen
- 25 aufweisen, Diketone, sowie Siloxane, sofern sie mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar sind.

- Als Metalltetrafluoroborate werden vorzugsweise die Tetrafluoroborate der Alkalimetalle, wie Natrium- oder Kaliumtetrafluoroborat, sowie der Erdalkalimetalle,
- 30 wie Calcium- oder Magnesiumtetrafluoroborat, eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind Natrium- und Kaliumtetrafluoroborat.

Das neue Verfahren kann außerordentlich einfach durchgeführt werden. Typischerweise werden wenigstens ein Tetraalkylammoniumhalogenid und wenigstens ein Metalltetrafluoroborat als Feststoffe in das besagte wenigstens eine organische Lösungsmittel eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Edukte in suspendierter Form, wobei auch geringe Anteile bereits in gelöster Form vorliegen können, zu vermischen. Um eine gute Durchmischung zu erreichen, kann das Gemisch auch gerührt werden.

Vorzugsweise werden das wenigstens eine Tetraalkylammoniumhalogenid und das wenigstens eine Metalltetrafluoroborat im Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 5 vermischt.

Bei der Vermischung findet eine Ionenaustauschreaktion statt, wobei sich das Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat sowie Metallhalogenid bilden. Werden verschiedene Tetraalkylammoniumhalogenide und/oder verschiedene Metalltetrafluoroborate gleichzeitig eingesetzt, so werden auch verschiedene Tetraalkylammoniumtetrafluoroborate und/oder Metallhalogenide gebildet. Das Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat löst sich im organischen Lösungsmittel, während Metallhalogenid ausfällt. Die Reaktion tritt bereits bei relativ niedrigeren Temperaturen ein. Zur Reaktionsbeschleunigung kann jedoch auch bei höherer Temperatur gearbeitet werden, beispielsweise auch beim Siedepunkt des organischen Lösungsmittels.

Vorzugsweise wird eine Reaktionstemperatur von - 50 °C bis + 240 °C verwendet.

Während der Ionenaustauschreaktion kommt es aufgrund der guten Löslichkeit des Tetraalkylammoniumtetrafluoroborats im organischen Lösungsmittel zu ei-

nem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, wodurch die Bildung besagter Salze nachgewiesen werden kann.

5 Die Konzentration an gebildetem Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat im Lösungsmittel kann den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden. Im Allgemeinen wird sie so gewählt, dass die Sättigungsgrenze nicht überschritten wird, und besagtes Tetrafluoroborat vollständig gelöst bleibt.

10 Vorzugsweise werden solche Konzentrationen an Edukten gewählt, dass das nach dem Vermischen gebildete wenigstens eine Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat im Lösungsmittel in einer Konzentration von vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Mol/l vorliegt. Besonders bevorzugt ist eine Konzentration von 0,5 bis 2,0 Mol/l.

15 Vorzugsweise werden die Anteile des oder der entstandenen Metallhalogenide, die im besagten Lösungsmittel unlöslich sind, nun aus dem Gemisch abgetrennt. Dies kann nach den üblichen Methoden, wie beispielsweise Abfiltrieren oder Zentrifugieren erfolgen.

20 Falls erforderlich, kann das entstandene Gemisch nach den üblichen Methoden getrocknet werden. Beispielsweise können zur Trocknung Gefriertrocknung, die Azeotropdestillation, Molekularsiebe, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sowie deren Hydride oder organische Acrylate verwendet werden. Die Trocknung kann durchgeführt werden vor oder nach der Abtrennung oder vor und nach der Abtrennung der unlöslichen Anteile des Metallhalogenids.
25

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens eine der Stufen (ii) und (iii) umfasst:

- 30 (ii) Abtrennung von Metallhalogenid,
(iii) Trocknung.

Wegen der hohen Lösekraft des verwendeten organischen Lösungsmittels sowie der löslichkeitsvermittelnden Eigenschaften der Tetraalkylammoniumsalze enthält die wenigstens eine Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzung jedoch auch stets Anteile gelösten Metallhalogenids bzw. Metallhalogenide. Vorzugsweise sind diese in einer Konzentration von 10 ppm bis 2,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 15 ppm bis 1,0 Gew.-%, enthalten, wobei sich die Angaben auf einen vom Lösungsmittel befreiten Elektrolytrückstand beziehen.

Es war nicht vorhersehbar und ist deshalb ganz besonders überraschend, dass diese Anteile die vorgesehene Anwendung der Elektrolytzusammensetzung nicht beeinträchtigen. Es ist daher ein ganz besonders großer Vorteil des neuen erfindungsgemäßen Verfahrens, dass besagte Anteile aus dem Gemisch durch weitere Reinigungsschritte nicht entfernt werden müssen, sondern in diesem verbleiben können.

Somit unterscheiden sich die nach dem neuen Direktverfahren hergestellten Elektrolytzusammensetzungen von denen, die beim Stand der Technik durch Auflösen der reinen Tetraalkylammoniumtetrafluoroborate in Lösungsmitteln beschrieben sind, da diese weitgehend frei von Halogenid sein müssen. Typischerweise muss der Halogenidgehalt derartig hergestellter Elektrolytzusammensetzungen unterhalb von 10 ppm bezogen auf den Trockenrückstand liegen, da ansonsten mit dem Auftreten von Korrosion in den elektrochemischen Zellen oder Stromspeichern zu rechnen ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit auch Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie herstellbar sind durch ein Verfahren umfassend die Stufe (i):

- (i) Vermischen wenigstens eines Tetraalkylammoniumhalogenids mit wenigstens einem Metalltetrafluoroborat in wenigstens einem or-

ganischen Lösungsmittel, welches mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar ist,

oder nach Verfahren, wie sie in einem der Ansprüche 2 bis 8 definiert sind.

5

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltigen Elektrolytzusammensetzungen in elektrochemischen Zellen oder Kondensatoren. Vorzugsweise werden sie dabei in als
10 Stromspeicher verwendbaren Kondensatoren mit hoher Kapazität (Ultra- oder Superkondensatoren) eingesetzt. In einer typischen Konstruktion eines solchen Kondensators werden dabei zwei metallische Stromleiter durch poröse Elektroden, die beispielsweise aus Kohlenstoff bestehen können, voneinander getrennt, wobei die Elektroden ihrerseits durch poröse, nichtleitende Isolatorschichten von
15 einander getrennt sind. Die Poren in den Elektroden sowie dem Isolator werden mit der Elektrolytzusammensetzung gefüllt. Dann wird eine Spannung, die unterhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegt, angelegt. Als Ergebnis werden durch Dissoziation der Salze, die im Elektrolyten vorliegen, Ionen auf der Oberfläche der Elektroden akkumuliert und somit elektrisch geladene Doppelschichten auf den Elektroden ausgebildet, die eine elektrische Spannungsdifferenz hervorrufen. Diese gespeicherte Spannungsdifferenz kann, falls benötigt, einen elektrischen Strom hervorrufen (US 5,705,696).
20

Für diese Verwendung besonders geeignet sind die nach dem neuen Verfahren
25 hergestellten Elektrolytzusammensetzungen Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in Acetonitril, Methyltriethylammoniumtetrafluoroborat in Acetonitril, Methyltriethylammoniumtetrafluoroborat in 1,2-Propylencarbonat, Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in 1,2-Propylencarbonat sowie Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in γ -Butyrolacton. Die Konzentration des quartären Ammoniumtetrafluoroborats liegt dabei vorzugsweise zwischen 0,5 und 2,0 Mol/l. Besonders günstig
30 sind Konzentrationen von 0,75 bis 1,5 Mol/l.

Auch die folgenden Elektrolytzusammensetzungen sind nach dem neuen Verfahren ausgehend von den nachstehend aufgeführten Eduktzusammensetzungen (Tetraalkylammoniumhalogenid / Metalltetrafluoroborat / Lösungsmittel / Reaktionstemperatur / Konzentration des Tetraalkylammoniumtetrafluoroborats im Lösungsmittel [Mol/l]) herstellbar:

- 5 Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Methyltriethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Methyltriethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat
10 / 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat /
20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat /
20 °C / 1;
15 Methyltriethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat
/ 20 °C / 1;
Methyltriethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat
/ 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton / 20 °C / 1;
20 Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton / 20 °C / 1;
Methyltriethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton /
20 °C / 1;
Methyltriethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton /
20 °C / 1;
25 Tetraethylammoniumchlorid / Natriumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Lithiumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Calciumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Magnesiumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1;
Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 82 °C / 1;
30 Methyltriethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat
/ 240 °C / 1;

Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton /

204 °C / 1;

Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 0,1;

Tetraethylammoniumchlorid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 2;

5 Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / 1,2-Propylencarbonat /
20 °C / 2;

Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / γ -Butyrolacton / 20 °C / 2;

Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 0,9;

Tetraethylammoniumbromid / Kaliumtetrafluoroborat / Acetonitril / 20 °C / 1,4;

10

Die Erfindung soll nun durch ein Beispiel erläutert werden.

Beispiel

15

Herstellung einer 1 molaren Tetraethylammoniumtetrafluoroborat-haltigen Elektrolytzusammensetzung in Acetonitril

20

In einem 200 ml Kolben wurden 17,26 g Tetraethylammoniumchlorid (96proz.-ig) und 12,98 g Kaliumtetrafluoroborat (97proz.-ig) eingewogen und mit 100 ml Acetonitril aufgefüllt. Nach 15-minütigem Rühren bei 20 °C wurde die Lösung filtriert und die Leitfähigkeit mit einem handelsüblichen Gerät der Fa. Siemens bestimmt. Sie ergab sich zu 54,7 mS/cm.

25

Eine Probe der Elektrolytzusammensetzung wurde eingedampft und die Chloridkonzentration im Rückstand bestimmt. Sie betrug 0,71 Gew.-%.

Honeywell Specialty Chemicals Seelze
GmbH

31. Oktober 2002
H38346 RI/Ben/wis

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltiger Elektrolytzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufe (i) umfasst:

10

- (i) Vermischen wenigstens eines Tetraalkylammoniumhalogenids mit wenigstens einem Metalltetrafluoroborat in wenigstens einem organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar ist.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Nitrile, Dinitrile, Alkylcarbonate, Alkylencarbonate, Lactone.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylreste des wenigstens einen Tetraalkylammoniumhalogenids unabhängig voneinander 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Metalltetrafluoroborat ein Alkalimetalltetrafluoroborat ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Tetraalkylammoniumhalogenid und das wenigstens eine Metalltetrafluoroborat im Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 5 vermischt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen bei einer Temperatur von - 50 °C bis + 240 °C erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine organische Lösungsmittel Acetonitril, 1,2-Propylencarbonat oder γ -Butyrolacton ist und 1 bis 4 der Alkylreste des wenigstens einen Tetraalkylammoniumtetrafluoroborats Ethylgruppen sind.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens eine der Reaktionsstufen (ii) und (iii) umfasst:
 - (ii) Abtrennung von Metallhalogenid,
 - (iii) Trocknung.
- 15 9. Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie herstellbar sind durch ein Verfahren, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist.
- 20 10. Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an Metallhalogenid von 10 ppm bis 2 Gew.-% aufweisen, wobei sich die Gewichtsangabe auf einen vom Lösungsmittel befreiten Elektrolytrückstand bezieht.
- 25 11. Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltige Elektrolytzusammensetzungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytzusammensetzungen in elektrochemischen Zellen oder Kondensatoren nichtkorrosiv sind.
- 30 12. Verwendung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltiger Elektrolytzusammensetzungen hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder Verwendung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltiger Elektrolytzusammen-

setzungen nach einem der Ansprüche 9 bis 12 in elektrochemischen Zellen oder Kondensatoren.

Honeywell Specialty Chemicals Seelze
GmbH

31. Oktober 2002
H38346 RI/Ben/wis

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung Tetraalkylammoniumtetrafluoroborat-haltigen Elektrolytzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufe (i) umfasst:

- 10 (i) Vermischen wenigstens eines Tetraalkylammoniumhalogenids mit wenigstens einem Metaltetrafluoroborat in wenigstens einem organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar ist.